

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE  
 SERVICE  
 de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

## BREVET D'INVENTION

P.V. n° 116.719

N° 1.535.846

Classification internationale : F 25 j // C 07 c

## Procédé pour la séparation de mélanges de méthane liquéfié.

Société dite : SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V. résidant aux Pays-Bas.

Demandé le 3 août 1967, à 13<sup>h</sup> 16<sup>m</sup>, à Paris.Délivré par arrêté du 1<sup>er</sup> juillet 1968.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 32 du 9 août 1968)

(Demande de brevet déposée aux Pays-Bas le 5 août 1966, sous le n° 66110369/1018 - au nom de la demanderesse.)

L'invention concerne un procédé pour la séparation par distillation de mélanges d'hydrocarbures inférieurs contenant du méthane liquéfié qui sont à la pression atmosphérique ou sensiblement à cette pression.

Les mélanges d'hydrocarbures inférieurs qui contiennent du méthane sont produits à l'état de gaz naturel ou sont obtenus comme sous-produits dans le raffinage du pétrole. Aux endroits où ces mélanges sont disponibles, en règle générale, ils ne peuvent être consommés, ou seulement dans une proportion mineure, en sorte qu'ils sont habituellement transportés dans des zones où ils peuvent trouver une application industrielle ou autre, par exemple, à des fins de chauffage ou d'usage domestique. De grandes quantités du gaz produit, à expédier ou à conserver, par exemple, dans des réservoirs de stockage souterrains, peuvent être efficacement maintenues à l'état liquide, à la pression atmosphérique ou sensiblement atmosphérique; dans ce cas, il est habituel d'utiliser une température de — 160 °C par exemple. D'autre part, pour des motifs d'économie, on effectue le transport à partir desdits réservoirs de stockage dans des conduites, sous une pression élevée et à la température ambiante. Ainsi, pour plusieurs réseaux de distribution de gaz comprimé existants, on exige une pression de 70 atm.abs. Pour son emploi, le gaz comprimé doit donc d'abord être amené dans ces dernières conditions de température et de pression.

Dans un procédé bien connu, on élève d'abord la pression de la matière à la valeur élevée désirée par pompage, et ensuite on la chauffe au-dessus du point critique, par exemple, au moyen de grandes quantités d'eau de rivière. Dans ce cas, on fait passer toute la matière dans le système de transport sans séparation de phase intermédiaire, les frigories présentes dans la matière étant complètement perdues.

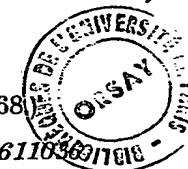
Il est aussi connu de séparer par distillation

des mélanges d'hydrocarbures contenant du méthane. Pour la séparation de mélanges d'hydrocarbures inférieurs par exemple, un mélange d'hydrocarbures en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, on fait normalement appel à au moins deux colonnes, la première servant à la séparation d'une fraction constituée exclusivement ou principalement de méthane, et le résidu pouvant être divisé dans la seconde colonne en une fraction en C<sub>2</sub> et un produit de fond en C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>.

On a maintenant trouvé que dans ladite séparation par distillation des gaz liquéfiés, on peut utiliser les frigories présentes de telle façon que la production des différents composants et tout travail ultérieur de ces composants peut être effectué avec une faible dépense de compression et/ou de pompage, en sorte qu'on réalise une économie considérable.

Suivant l'invention, on effectue la séparation par distillation d'un mélange d'hydrocarbures inférieurs contenant du méthane de façon telle que la matière de départ est d'abord amenée à une pression qui est inférieure à la pression critique de la fraction du mélange à séparer par distillation qui a le plus bas point d'ébullition, laquelle pression ne diffère pas de cette dernière pression de plus de 12 atm., que la matière de départ est ensuite distillée à la même ou sensiblement à la même pression sous-critique, que la fraction de méthane séparée pendant la distillation est condensée par échange de chaleur indirect avec l'alimentation de distillation à une pression sous-critique et qu'une partie au moins de ce condensat est isolée. En raison du choix desdites conditions très spéciales, peu de chaleur d'évaporation est nécessaire, tandis que la « chaleur » sensible de la matière de départ liquide en chauffant cette dernière de la température de stockage au point d'ébullition est juste suffisante pour effectuer la condensation totale ou notable du produit de tête.

8 210557 7



[1.535.846]

— 2 —

La pression sous-critique à utiliser dans le procédé conforme à l'invention dépend naturellement de la composition de la matière de départ; ainsi, dans le cas d'un mélange d'hydrocarbures en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> contenant 50 à 75 % de méthane, par exemple, une pression de travail de 40 atm. abs. est très appropriée. Dans ce cas, la fraction de méthane obtenue dans l'étape de distillation, fraction qui, après chauffage de l'alimentation, est généralement partiellement recyclée vers la colonne de distillation, contient approximativement 95 % de méthane, si l'on choisit des conditions appropriées pour la colonne, par exemple une température de tête d'approximativement —80 °C et une température de fond de 25-50 °C. On préfère isoler par distillation du produit de fond résultant une fraction en C<sub>2</sub> et/ou en C<sub>3</sub>, fraction que l'on peut utiliser, par exemple, dans le mode de réalisation préféré de l'invention qui est décrit plus loin. Des conditions appropriées pour la dernière distillation sont, par exemple, une pression de 30 atm une température au sommet de la colonne d'approximativement 0 °C et une température de fond d'approximativement 60 °C.

On peut utiliser de différentes façons le méthane liquide isolé qui est extrait du cycle de reflux de la colonne durant la distillation sous-critique. En raison du contenu accru de méthane, cela est particulièrement approprié pour les fins mentionnées auparavant. Dans de nombreux cas, il est avantageux d'amener le condensat isolé à la pression élevée à laquelle a été adapté le réseau de distribution à utiliser pour le transport. De plus, dans un mode de réalisation préféré du procédé conforme à l'invention, on utilise le méthane liquide résultant comme réfrigérant dans l'isolation de l'éthylène à partir des mélanges contenant de l'éthylène, et de façon spécifique comme réfrigérant dans la séparation du méthane de ces mélanges.

Dans le mode de réalisation préféré qui vient d'être mentionné, on amène le condensat isolé au sommet de la colonne au moyen de laquelle on sépare par distillation le méthane et/ou l'hydrogène d'un mélange d'hydrocarbures obtenu par pyrolyse d'une alimentation d'hydrocarbures, par exemple d'essence lourde ou d'éthane, et par séparation de l'eau et des fractions d'hydrocarbures lourds du produit de la pyrolyse. Dans ces conditions, il est dans de nombreux cas avantageux d'utiliser comme alimentation de pyrolyse la fraction en C<sub>2</sub> et/ou en C<sub>3</sub> qui peut être séparée du produit de fond de la séparation par distillation à une pression sous-critique.

Sans s'éloigner du concept de l'invention, le procédé exposé ici comprend par conséquent un procédé de préparation de l'éthylène par pyrolyse d'un hydrocarbure ou d'un mélange d'hydrocarbures et par extractions successives hors

du produit de pyrolyse résultant, après compression et séchage, du méthane et de l'éthylène, par distillations séparées, une partie au moins du condensat isolé par le procédé décrit ci-dessus étant fournie au sommet de la colonne au moyen de laquelle le méthane est séparé, tandis que l'alimentation de pyrolyse utilisée dans la préparation de l'éthylène est constituée de préférence, au moins en partie, de la fraction en C<sub>3</sub> et/ou en C<sub>4</sub> mentionnée plus haut et qui provient du produit de fond de la séparation par distillation à la pression sous-critique.

L'invention sera expliquée maintenant en référence au dessin joint qui montre schématiquement le déroulement du procédé décrit ci-dessus dans des modes de réalisation préférés du procédé.

On fait passer un mélange liquéfié d'hydrocarbures en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, à la pression atmosphérique ou sensiblement telle, d'un réservoir de stockage 1 par une conduite 2 et, après que la pression ait été élevée à la pression sous-critique désirée par une pompe 3, dans une colonne de distillation 7 par une conduite 4, un échangeur de chaleur 5 et une conduite 6. On fait passer la fraction de méthane séparée dans la colonne de distillation par une conduite 8 et l'échangeur de chaleur 5 et on le recycle partiellement vers la colonne 7 par une conduite 9 qui comprend un réservoir à pression 10 et une pompe de circulation 11, la partie restante étant séparée par une conduite 12 et transportée plus avant par une conduite 13 ou une conduite 14, une pompe 15, une conduite 16 et un échangeur de chaleur 16'.

On fait passer le produit de fond de la colonne 7, par une conduite 17, vers une colonne de distillation 18, d'où le résidu consistant en hydrocarbures en C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> est obtenu par une conduite 19. On ramène la fraction en C<sub>2</sub> séparée par une conduite 20 munie d'un condenseur 21 et d'une pompe 22, et par une conduite 23, une portion de ce cycle étant soutirée par une conduite 24.

On fait passer une alimentation de pyrolyse constituée au moins partiellement d'éthane, et additionnée du produit de tête de la colonne 18 fourni par la conduite 24, par une conduite 25 dans un four à pyrolyse 26, d'où l'on fait passer le produit de la pyrolyse par une conduite 27 vers un compresseur/séparateur 28, dans lequel il est amené à une pression élevée, de 15 atm par exemple, ou plus, et d'où le liquide qui se sépare, c'est-à-dire principalement de l'eau et des fractions d'hydrocarbures lourds, est extrait par une conduite 29. On fait passer le gaz ainsi comprimé par une conduite 30 vers un dessiccateur 31, dans lequel il est séché une fois de plus à l'aide d'un adsorbant, du gel de silice par exemple. On fait passer le produit séché dans une colonne de distillation 33 par

une conduite 32. On fournit le méthane condensé par les conduites 34 et 35 ou par la conduite 36, et par une conduite 37, et on l'introduit comme réfrigérant au sommet de la colonne 33, par une conduite 38, colonne de laquelle on obtient le méthane pur ou sensiblement tel, éventuellement mélangé avec de l'hydrogène. On fait passer le produit de fond par une conduite 39 vers une colonne de distillation 40 d'où son résidu, lequel est principalement constitué d'éthane et d'hydrocarbures en C<sub>3</sub>, est mis en circulation par une conduite 41, l'éthylène résultant étant extrait par une conduite 42.

*Exemple.* — Dans le mode de réalisation décrit ci-dessous, les nombres entre parenthèses après plusieurs des parties de l'installation utilisée qui s'y rapportent correspondent aux nombres de la figure du dessin.

Un récipient de stockage (1) contient un mélange liquide d'hydrocarbures en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> à la pression atmosphérique. Le point d'ébullition à la pression atmosphérique de ce mélange est — 162 °C. La composition du mélange, exprimée en mol % est la suivante :

Azote .....	1,15
Méthane .....	86,32
Ethane .....	9,02
Propane .....	2,37
Butane .....	1,14

Au moyen d'une pompe centrifuge (3), on extrait du réservoir de stockage une quantité de 92 500 kg/h et on l'amène à une pression supérieure à 38 atm. La température du mélange s'élève d'environ 2 °C, principalement en raison de l'absorption de chaleur provenant de la partie irréversible du travail de pompage. On élève ensuite la température à — 91 °C dans un échangeur de chaleur (5), après quoi on fait passer le mélange dans une colonne de fractionnement (7) ayant 35 plateaux théoriques, au cinquième plateau à compter du sommet.

Dans la colonne, le mélange est séparé par distillation en deux portions. La portion gazeuse obtenue comme produit de tête a la composition suivante, exprimée en mol %.

N <sub>2</sub> .....	1,31
C <sub>1</sub> .....	97,79
C <sub>2</sub> .....	0,90

La portion liquide obtenue comme produit de fond a la composition suivante, également exprimée en mol %.

C <sub>1</sub> .....	1,10
C <sub>2</sub> .....	69,28
C <sub>3</sub> .....	20,00
C <sub>4</sub> .....	9,62

La colonne fonctionne à une pression de 38 atm c'est-à-dire à une pression de 8,5 atm

inférieure à la pression critique du produit de tête.

On fait passer le produit de tête, qui est à une température de — 85 °C et dont la quantité s'élève à 82 900 kg/h, à contre-courant avec l'alimentation de distillation, par l'échangeur de chaleur (5) susmentionné, et de là dans un récipient collecteur (10). Dans l'échangeur de chaleur le produit de tête se condense complètement et la chaleur libérée dans le procédé est transférée à l'alimentation de la colonne de distillation. La température du nouveau produit de tête liquide est d'environ — 91 °C.

On recycle au moyen d'une pompe centrifuge (11) avec une hauteur de refoulement modérée une quantité de 11 300 kg/h vers la colonne comme liquide de lavage, tandis que l'on amène la quantité restante, 71 600 kg/h, à la pression finale désirée de 70 atm, au moyen d'une pompe centrifuge (15) ayant une grande hauteur de refoulement et on la décharge par une conduite (16). En élevant la pression, la température du produit s'élève à — 82 °C. Une partie des frigories restantes est utilisée dans le procédé lui-même au moyen d'un échangeur de chaleur (16') compris dans la conduite (16), comme cela sera expliqué en détail ci-dessous.

La température du produit de fond dans la colonne (7) est d'environ 39 °C. On réalise l'action de rectification requise dans la colonne en fournissant de la chaleur à la base de la colonne, par exemple, au moyen d'un échangeur de chaleur, utilisant de la vapeur à basse pression. Ceci produit une quantité considérable de vapeur qui est de six fois la quantité nette du produit de fond (20 900 kg/h).

Pour séparer l'éthane du produit de fond, on fait passer ce dernier dans une seconde colonne (18) qui fonctionne à une pression de 25 atm. La température au sommet de la colonne est de 2 °C.

Le produit de tête obtenu avec la colonne de séparation de l'éthane a la composition suivante :

	mol %
C <sub>1</sub> .....	1,6
C <sub>2</sub> .....	96,4
C <sub>3</sub> .....	2,0

On condense dans un condenseur (21) le produit de tête et on le recycle en partie vers la colonne comme liquide de lavage. La composition du produit de fond de la colonne de séparation de l'éthane est la suivante :

	mol %
C <sub>2</sub> .....	10
C <sub>3</sub> .....	59,4
C <sub>4</sub> .....	30,6

Pour condenser le produit de tête, on utilise environ 25 % des frigories présentes dans le

[1.535.846]

— 4 —

produit de tête de la première colonne (7). Ces frigories sont fournies par l'intermédiaire de l'échangeur de chaleur (16') précédemment décrit. On fait passer 12 300 kg/h du produit de tête liquide riche en éthane de la colonne (18) arrangé avec le produit de fond d'une colonne à éthylène (40), à décrire ci-dessous, dans un four de pyrolyse (26).

On amène le produit gazeux de la pyrolyse, lequel contient entre autres de l'hydrogène et du méthane, à une pression de 30 atm après l'avoir refroidi dans un compresseur (28), et on le débarrasse d'une façon classique du gaz carbonique résiduel et des petites quantités de polymérisat. On sèche ensuite le gaz comprimé, on le pré-refroidit de la façon habituelle et on le fait passer dans une colonne à méthane (33). On fait passer dans cette colonne une quantité relativement petite de 5 000 kg/h du produit de tête de la colonne (7) comme liquide de lavage, à savoir en utilisant la pompe (15) mentionnée plus haut et une conduite (36) ou, en variante, du fait que la pression disponible dans le récipient collecteur (10) est supérieure à la pression de travail de la colonne à méthane (33), directement par les conduites (34) et (35).

De la colonne (33), une fraction légère hydrogène/méthane se sépare comme produit de tête, les hydrocarbures restants — principalement de l'éthylène et de l'éthane — étant récupérés comme produit de fond. La quantité de produit de tête est de 7 500 kg/h, en tenant compte de la quantité de liquide de lavage fournie, d'une part, et de la production de certaines pertes, d'autre part. On fait passer ensuite le produit de fond dans une colonne à éthylène (40) pour séparer l'éthylène pur d'une fraction résiduelle constituée principalement d'éthane.

La quantité d'éthylène obtenue comme produit de tête à partir de cette colonne est de 9 300 kg/h.

Les frigories nécessaires pour la condensation du liquide de lavage requis dans la colonne (40) et pour le refroidissement et la condensation partielle de l'alimentation de la colonne (33) sont entièrement fournies par le produit extrait par la conduite (16), au moyen de l'échangeur de chaleur (16') mentionné plus haut, en tenant compte de la contribution des frigories récupérées des produits de tête et de fond de la colonne (40).

#### RÉSUMÉ

La présente invention concerne notamment :  
1° Un procédé de séparation par distillation

de mélanges liquéfiés d'hydrocarbures inférieurs contenant du méthane, lesquels sont à la pression atmosphérique ou sensiblement à cette pression, caractérisé en ce que la matière de départ est d'abord amenée à une pression inférieure, mais n'en différant pas de plus de 12 atm., à la pression critique de la fraction à plus bas point d'ébullition que l'on doit séparer du mélange par distillation, que la matière de départ est ensuite distillée à la même ou sensiblement à la même pression sous-critique, que la fraction de méthane séparée pendant la distillation est condensée par échange de chaleur indirect avec l'alimentation de distillation et qu'une partie au moins de ce condensat est isolée.

2° Des modes de réalisation du procédé selon 1° présentant les particularités suivantes considérées isolément ou en combinaisons :

a. On sépare par distillation une fraction en C<sub>2</sub> et/ou en C<sub>3</sub> du produit de queue obtenue à partir de ladite distillation;

b. On amène le condensat isolé à la plus haute pression pour laquelle a été adapté le réseau de distribution à utiliser pour le transport;

c. Une partie au moins du condensat isolé est fournie au sommet d'une colonne pour la séparation par distillation du méthane d'un mélange d'hydrocarbures obtenu par pyrolyse d'une alimentation d'hydrocarbures et séparation ultérieure de l'eau du produit de la pyrolyse;

d. On utilise la fraction séparée en C<sub>2</sub> et/ou en C<sub>3</sub> comme alimentation de pyrolyse.

3° Un procédé de préparation de l'éthylène par pyrolyse d'un ou de plusieurs hydrocarbures et, après compression et séchage, séparation successive du méthane et de l'éthylène du produit résultant de la pyrolyse par distillations séparées, caractérisé en ce qu'une partie au moins du condensat obtenu par un procédé selon 1°, 2° a ou 2° b est fournie au sommet de la colonne de distillation au moyen de laquelle est réalisée la séparation du méthane.

4° Un mode de réalisation du procédé selon 3° caractérisé en ce que l'alimentation de la pyrolyse est constituée au moins en partie de la fraction obtenue en utilisant un procédé selon 2° a.

Société dite :

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH

MAATSCHAPPIJ N.V.

Par procuration :

RECIMBEAU, CORRE & PAILLET

Pour la vente des fascicules, s'adresser à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention, Paris (15<sup>e</sup>).

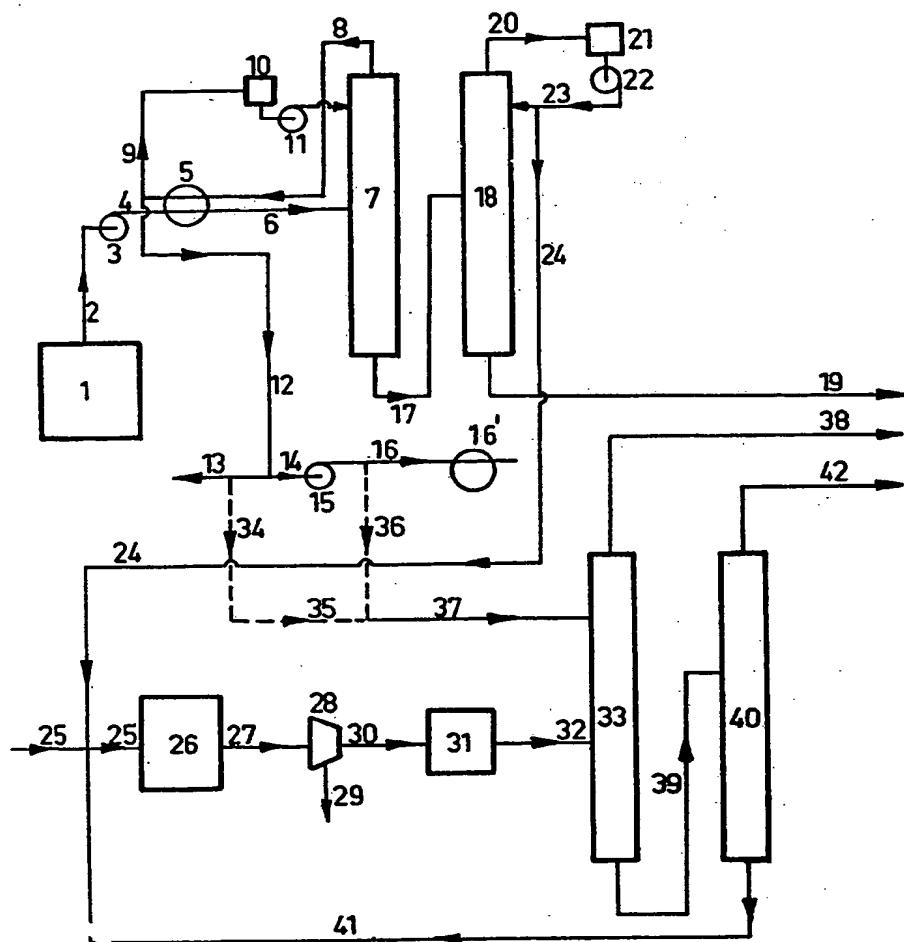
BEST AVAILABLE COPY

N° 1.535.846

Société dite :

Pl. unique

Shell Internationale Research Maatschappij N.V.



THIS PAGE BLANK (USPTO)